

10-2001-0020445

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 27/12

(11) 공개번호 10-2001-0020445  
(43) 공개일자 2001년03월15일

(21) 출원번호	10-1999-7010076	(87) 국제 공개번호	WO 98/49230
(22) 출원일자	1999년10월30일	(87) 국제 공개일자	1998년11월05일
번역문제출일자	1999년10월30일		
(86) 국제 출원번호	PCT/JP 98/01968	(87) 국제 공개번호	WO 98/49230
(86) 국제 출원출원일자	1998년04월30일	(87) 국제 공개일자	1998년11월05일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 국내특허 : 중국 일본 대한민국 미국		
(30) 우선권 주장	97-127968 1997년04월30일 일본(JP) 97-163370 1997년06월04일 일본(JP)		
(71) 출원인	다이징 고오교 가부시키가이샤 미노우에 노리유키 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키니시 2초메 4반 12고 우메다 센타 빌딩		
(72) 발명자	와다스스무 일본 오사카후센프시니시히토쓰야-1다이징 고오교가부시키가이샤요도가와세이 사쿠쇼나이 미모도가쓰히코 일본 오사카후센프시니시히토쓰야-1다이징 고오교가부시키가이샤요도가와세이 사쿠쇼나이 혼다가요코 일본 오사카후센프시니시히토쓰야-1다이징 고오교가부시키가이샤요도가와세이 사쿠쇼나이		
(74) 대리인	특허법인코리아나 박해선, 특허법인코리아나 조영원		

심사청구 : 없음

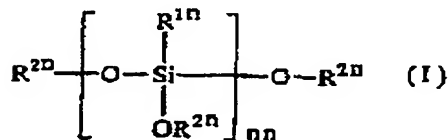
(54) 수성 분산 조성물 및 도장물품

요약

본 발명의 목적은, 수성의 일액형으로 도장에 간편성이 있고, 게다가 미장성과 충분한 방수성을 겸비한 다공성 토목건축재료용의 수성 분산 조성물 및 이것을 이용한 도장물품을 제공하는 것이다.

본 발명은, 발제 (1), 하기 화학식 (1):

[화학식 1]



(식중, R<sup>1n</sup> 은 탄소수 1~18 인 포화알킬기를 나타내며, nn 이 2 이상인 경우에는 동일하거나 상이할 수 있으며; R<sup>2n</sup> 은 탄소수 1~5 인 포화알킬기를 나타내며, nn 이 2 이상인 경우에는 동일하거나 상이할 수 있으며; nn 은 1~20 인 정수를 나타냄) 으로 표시되는 유기 규소 화합물 (2), 및 불소 함유 수지 (3) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 수성 분산 조성물이다.

명세서

기술분야

본 발명은, 다공성 토목건축재료의 표면에 미용합으로써, 방수 효과와 미장성이 장기간에 걸쳐서 지속되

고, 또 우수한 항균 효과도 갖는 수 성분산 조성을 및 그것을 도포한 도장물품에 관한 것이다.

#### 배경기술

다공성 토목 건축 재료는, 건축, 건재 등의 다양한 용도에 널리 이용되고 있다. 이와같은 다공성 토목 건축재료로서는, 예컨대 건축 콘크리트(architectural concrete), 경량 콘크리트, 프리캐스트(precast) 콘크리트, 경량 기포 콘크리트(ALC), 석면 슬레이트, 모르타르, 규산 칼슘판, 펄프 시멘트판, 목모 시멘트판, 석고 보드, 하드 보드, 화반죽, 연와, 블록, 타일, 석고 플라스터(plaster), 플로마이트 플라스터, 천연석, 인공석, 유리면(glass wool) 등의 무기질재료계 다공성 토목건축재료; 목재, 합판, 프라이우드(plywoods), 파티클 보드(particle boards) 등의 유기재료계 다공성 토목건축재료 등을 들 수 있다.

이들 다공성 토목 건축 재료는, 엄중한 방수 처리를 하지 않으면 장기간을 거치는 동안 물이 내부로 침투하여, 팽창 등에 의한 균열의 원인이 되고, 또 내부에 철근 등이 있는 경우에는, 해당 철근의 녹을 유발하여, 팽창에 의한 균열의 원인이 된다. 또한, 방수 처리가 불완전하면 표면에 소위 젖은 빛깔이 발생하여 미장성을 저하시키는 원인이 된다.

다공성 토목 건축 재료의 표면에 피복 또는 흡수시켜 해당 재료의 흡수를 방지하는 방수제에 대해서는, 중래, 유기 규소 화합물 등이 이용되고 있었으나, 재료 표면에 장기간에 걸쳐서 물이 체류하는 조건하에서 이용할 경우에 충분한 방수성을 발휘할 수 없다는 결점을 갖고 있다.

일본 공개특허공보 평 3-232527 호에는, 알킬 알콕시 실란을, 용제를 이용하지 않고 수성화합으로써, 콘크리트등의 침투성 흡수 방지제로서 이용하는 기술이 개시되어 있다. 이것은 방수 효과를 갖는 것으로서 공지된 알킬 알콕시 실란을 특정한 유화제를 이용하여 수성화합으로써, 유기 용제에 의한 공해 방지를 도모함과 함께 침투성을 획득시켜 양호한 방수성을 얻는 것이나, 장기간에 걸쳐서 효과를 지속시키는 효과가 미약한 것이었다.

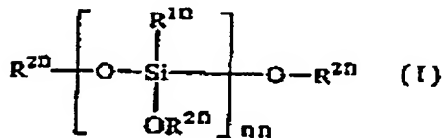
다공성 토목건축재료의 미장성에 대한 연구도 이루어지고 있다. 일본 공개특허공보 평 5-124880 호에는, 수성 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 하도제, 안료를 함유하거나 또는 함유하지 않는 불소 수지 도료로 이루어지는 상도재를 순차 도장하는 마무리 방법이 개시되고 있다. 이 기술에 의하면, 상기 방수성의 지속효과 외에, 예컨대 건축 콘크리트 등의 미장성을 부여할 수 있는 것이었다.

그러나, 이 기술은, 기재에 두 번 바르기를 해야만 하고, 현장에 있어서 번거로운뿐 아니라, 재현성이나 품질 유지성에 문제가 남아있다.

본 발명은 상기의 현 상황을 고려하여, 수성의 일액형(one-component type)으로 도장에 간편성이 있고, 게다가 미장성과 충분한 방수성을 겸비한 다공성 토목 건축 재료용 수성 분산 조성을 및 이것을 이용한 도장물품을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

본 발명의 수성 분산 조성물은, 발제 (1), 하기 화학식 (1)

#### 화학식 1



(식중, R<sup>1n</sup> 은 탄소수 1~18 인 포화알킬기를 나타내며, nn 이 2 이상인 경우에는 동일하거나 상이할 수 있으며; R<sup>2n</sup> 은 탄소수 1~5 인 포화 알킬기를 나타내며, nn 이 2 이상인 경우에는 동일하거나 상이할 수 있으며; nn 은 1~9 인 정수를 나타냄) 으로 표시되는 유기 규소 화합물 (2), 및 불소 함유 수지 (3) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 것이다.

#### 발명의 상세한 설명

이하에 본 발명을 상술한다.

본 발명의 수성 분산 조성물은, 발제 (1) 와 유기 규소 화합물 (2) 과 불소 함유 수지 (3) 를 함유하여 이루어진다.

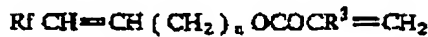
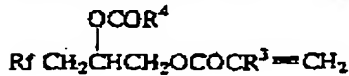
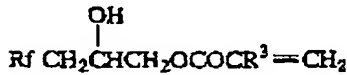
우선, 상기 발제 (1) 에 대하여 설명한다.

본 발명에서 이용되는 발제 (1) 는, 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물, 불소계 계면활성제, 불소계 오일, 플루오로 실리콘 오일, 및 실리콘 오일중에서 선택되는 적어도 1 종이다. 그 중에서도, 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물이 특히 바람직하다. 이하에 이들의 발제에 대하여 설명한다.

#### (1) 퍼플루오로알킬기 함유 화합물

퍼플루오로알킬기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 단독 중합체, 또는 이것과 다른 단량체의 공중합체 등을 들 수 있다.

상기 퍼플루오로알킬기 함유 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예컨대 하기식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

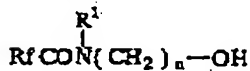
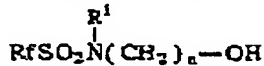
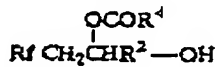
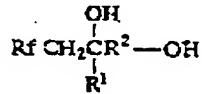
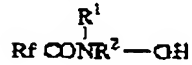
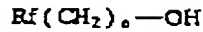
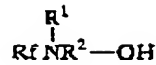


식중, Rf 는, 알킬기의 탄소수가 4~20 인 퍼플루오로알킬기를 나타내며; R<sup>1</sup> 은 수소 또는 탄소수 1~10 인 알킬기를 나타내며; R<sup>2</sup> 은 탄소수 1~10 인 알킬렌기를 나타내며; R<sup>3</sup> 은 수소 또는 메틸기를 나타내며; R<sup>4</sup> 은 탄소수 1~17 인 알킬기를 나타내며; n 은 1~10 인 정수를 나타내며; m 은 0~10 인 정수를 나타낸다.

상기 퍼플루오로알킬기 함유 에틸렌성 불포화 단량체와 공중합체 가능한 다른 단량체로서는, 예컨대, 알킬기의 탄소수가 1 내지 20 인 (메트)아크릴산 알킬 에스테르, (메트)아크릴산 시클로헥실 에스테르, (메트)아크릴산 벤질 에스테르, 디(메트)아크릴산 폴리에틸렌 글리콜, N-메틸올아크릴아미드, 에틸렌, 염화 비닐, 불화 비닐, (메트)아크릴산아미드, 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 알킬기의 탄소수가 1~20 인 비닐 알킬 에테르, 알킬기의 탄소수가 1~20 인 할로겐화 알킬 비닐 에테르, 알킬기의 탄소수가 1~20 인 비닐 알킬 케톤, 무수 말레인산, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌; 실릴기 함유 비닐 단량체, 예컨대, 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리메톡시 실란, γ-(메타아크릴옥시 프로필)트리메톡시 실란 등을 들 수 있다.

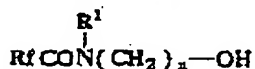
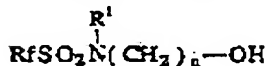
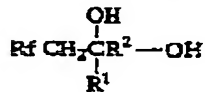
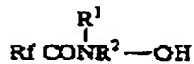
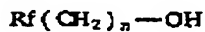
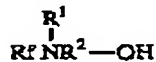
이들의 공중합체를 유기 용매 및 수성 매체에 용해 또는 분산시킨 것이 시판되고 있고, 예컨대 유니다인(Unidyne) TG-652 (다이킨사 제조), 유니다인 TG-664 (다이킨사 제조), 유니다인 TG-410 (다이킨사 제조) 등을 들 수 있다.

상기 (1) 퍼플루오로알킬기를 갖는 중합체에 추가하여, 다른 퍼플루오로알킬기 함유 화합물도 역시, 본 발명의 발제로서 이용할 수 있다. 다른 상기 퍼플루오로알킬기 함유 화합물로는, 하기의 화학식



(식중, Rf, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, n은 상기에서 정의한 바와 같음)으로 표시되는 화합물과, 이소시아네이트 화합물과의 반응 생성물 등을 들 수 있다. 해당 이소시아네이트 화합물로서는, 지방족계, 지환족계, 방향족계인 모노이소시아네이트기 함유 화합물; 폴리이소시아네이트 화합물로서, 예컨대, 헥사 메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 헥사 메틸렌 트리이소시아네이트, 리신 에스테르 트리이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 수첨 크실렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 디페닐 메탄 디이소시아네이트 등; 또한 이들의 변성체로서, 트리스부렛 변성체(trisburet modifications), 이소시아나이드 변성체, 트리올 변성체 등을 들 수 있다.

또, 본 발명의 발제로서 이용할 수 있는 퍼플루오로알킬기 함유 화합물로서, 또한, 하기의 화학식



(식중, Rf, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, n은 상기에서 정의한 바와 같음)으로 표시되는 화합물과, 관능기를 카르복실산 또는 인산으로 하는 화합물과의 에스테르화 반응 생성물 등을 들 수 있다.

시판되고 있는 것으로는, 예컨대 TG 101 (다이킨사 제조) 등을 들 수 있다.

#### (II) 불소계 계면활성제

본 발명에서 사용되는 불소계 계면활성제는, 퍼플루오로알킬기 함유 계면활성제 또는 퍼플루오로알킬렌기 함유 계면활성제이며, 음이온성 불소계 계면활성제, 양이온성 불소계 계면활성제, 양성 불소계 계면활성제, 및 비이온성 불소계 계면활성제 등을 들 수 있다. 더욱 구체적으로는, 유니다인 DS-101 (다이킨 공업사 제조), 유니다인 DS-202 (다이킨 공업사 제조), 유니다인 DS-301 (다이킨 공업사 제조), 유니다인

DS-406 (다이킨 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

(III) 불소계 오일

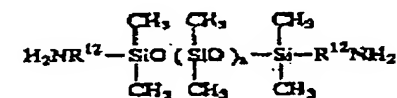
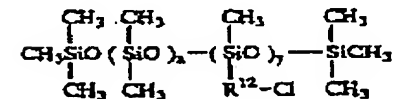
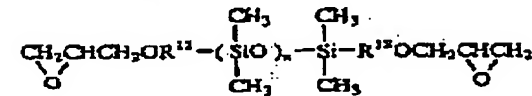
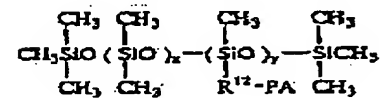
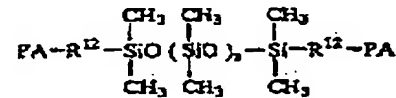
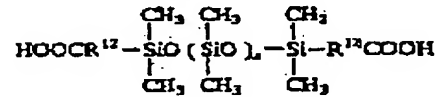
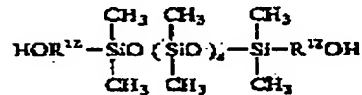
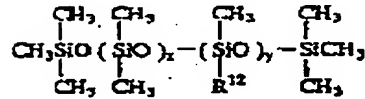
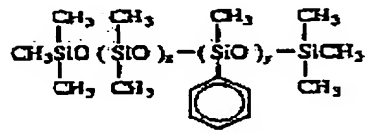
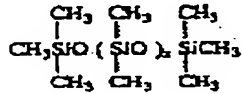
본 발명에서 사용되는 불소계 오일로서는, 퍼플루오로 폴리메테르 및 클로로트리플루오로에틸렌의 중합체, 그외 특정한 불소화 탄화수소 화합물 등을 들 수 있다. 더욱 구체적으로는, 덴남(Dennum) S-20 (다이킨 공업사 제조), 다이프로일(Daifloil) #20 (다이킨 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

(IV) 플루오로실리콘 오일

본 발명에서 사용되는 플루오로실리콘오일은, 폴리실록산의 측쇄 또는 말단에 플루오로알킬기를 함유하는 것이다. 더욱 구체적으로는, FS-1265 (도레이·다우코닝·실리콘사 제조), X-22-819 (신에쓰 화학사 제조), FL 100 (신에쓰 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

(V) 실리콘오일

본 발명에서 사용되는 실리콘오일로는, 25°C 에서의 점도가 50 cps 이상이거나, 측쇄 또는 말단에 반응성기 함유 실리콘오일을 들 수 있다. 더욱 구체적으로는, 디메틸 실리콘 오일, 메틸 염화 실리콘 오일, 메틸 페닐 실리콘 오일, 유기 변성 실리콘 오일 등을 들 수 있고, 예컨대 하기의 화학식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.





상기 음이온성 유화제로서는 특별히 한정되지 않고, 예컨대 라우릴 황산 나트륨, 라우릴 황산 암모늄, 도데실 벤젠술포산 나트륨, 알킬나프탈렌 술포산 나트륨, 디알킬 술포숙신산 나트륨, 알킬 디페닐 에테르 디술포산 나트륨, 알킬 인산 디에탄올 아민염, 알킬 인산 칼륨염, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 황산 나트륨, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 황산 트리에탄올 아민염, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르 황산 나트륨, 알칸 술포산 나트륨, 혼합 지방산 소다 비누, 반경화 우지방산 소다 비누, 반경화 우지방산 카리 비누, 스테아린산 소다 비누, 올레인산 카리 비누, 피마자유 카리 비누, 고급 알코올 황산 나트륨,  $\beta$ -나프탈렌술포산-포르말린 축합물의 나트륨염, 특수 방향족 술포산 포르말린 축합물, 특수 카르복실산형 계면활성제, 특수 폴리카르복실산형 계면활성제, 특수 폴리카르복실산형 고분자 계면활성제 등을 들 수 있다.

전 유화제중의 음이온성 유화제의 비율은, 특별히 한정되지 않으나, 0.1 내지 20 중량 % 가 바람직하다. 상기 비이온성 유화제중 어느 하나 및 상기 음이온성 유화제중 어느 하나는, 각각을 단독으로 이용해도 병용해도 되며, 비이온성 유화제와 음이온성 유화제를 병용하여 이용해도 되지만, 비이온성 유화제중 어느 하나 및 상기 음이온성 유화제중 어느 하나를 병용하는 것이 바람직하다. 또 비이온성 유화제로서는, 폴리알릴렌 옥사이드 변성 폴리디메틸 실록산 및 불소화 알릴기 함유 폴리알릴렌 옥사이드가 바람직하다.

상기 유화제를 이용하여 본 발명의 유기 규소 화합물 (2) 을 유화하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 상기 유기 규소 화합물 (2) 과 상기 유화제와의 혼합물을 호모믹서(homomixer) 등으로 고속 교반시키면서, 여기에 물을 조금씩 적가함으로써 유화할 수 있다. 이와같이 교반한 후에, 완전히 균일 상태가 되면, 물의 첨가에 의하여 안정된 유화상의 수성 분산체를 얻을 수 있다. 또 물을 조금씩 첨가해 가면, 처음에는 농도와 점도가 높아지거나 불용물이 생기거나, 투명액이 되는 경우가 있으나, 물의 양을 조금씩 늘려가면, 균일한 수성 분산체로 만들 수 있다.

이상으로 유기 규소 화합물 (2) 의 설명을 마쳤으므로, 이하에 불소 함유 수지 (3) 에 대하여 설명한다.

상기 불소 함유 수지 (3) 는, 수성 분산체로 이루어지는 것이다.

상기 수성 분산체에 대해서는, 후에 상술한다.

상기 불소 함유 수지 (3) 는, 불소 함유 수지로 이루어지는 것이거나, 또는 불소 함유 수지와 다른 수지의 혼합물로 이루어진다. 상기 다른 수지로서는, 예컨대 아크릴 수지, 아크릴실리온 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 에스테르계 수지 등을 들 수 있으나, 본 발명의 수성 분산 조성물의 안정성 및 내구성 면에서 아크릴 수지가 바람직하다.

상기 설명으로 명확하듯이, 본 명세서에 있어서, 「불소 함유 수지」란, 상기 「불소 함유 수지」 그 자체이거나, 또는 상기 「불소 함유 수지」와 「다른 수지」의 혼합물을 의미한다. 또, 본 명세서에 있어서, 「다른 수지」란, 아크릴 수지, 아크릴실리온 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 에스테르계 수지 등을 의미하며, 바람직하게는 아크릴 수지만을 의미한다.

다른 수지로서의 상기 아크릴수지에 대해서는, 후에 상술한다.

상기 불소 함유 수지는, 이하의 4 가지:

플루오로올레핀과 비닐계 단량체와의 공중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (1)

플루오로올레핀의 공중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (2)

플루오로올레핀의 단독 중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (3)

수성 분산체에 있어서, 상기 불소 함유 수지 (1), 상기 불소 함유 수지 (2) 또는 상기 불소 함유 수지 (3) 와 아크릴 수지와 시드 중합(seed polymerization)되어 제조되는 불소 함유 수지 (4)로 크게 나눌 수 있다.

상기 설명으로 명확하듯이, 본 명세서에 있어서, 「불소 함유 수지」란, 1 종 혹은 2 종 이상의 플루오로올레핀과 1 종 혹은 2 종 이상의 비닐계 단량체와의 공중합체, 2 종 이상의 플루오로올레핀의 공중합체, 또는 플루오로올레핀의 단독 중합체를 의미한다. 본 명세서에 있어서는, 또한 「불소 함유 수지」란, 상기 (1)~(3) 에 부가하여, 위에서 상술하는 「수성 분산체」에 있어서, 상기 불소 함유 수지 (1), 상기 불소 함유 수지 (2) 또는 상기 불소 함유 수지 (3) 로 이루어지는 수지입자의 존재하에 아크릴계 단량체에 의하여 수성매체중에서 복합수지를 형성시킴으로써 얻어지는 아크릴 수지가 시드 중합되어 이루어지는 불소 함유 수지 (4) 도 의미한다.

이하에, 본 발명의 불소 함유 수지 (3) 를 구성하는 다른 수지로서의 아크릴수지에 대하여 설명한다.

상기 아크릴 수지로서는, 주쇄(main chain)가 아크릴산 및/또는 메타아크릴산에 기인하는 탄화수소쇄(hydrocarbon chain)로 구성되어 있는 중합체라면 특별히 한정되지 않고, 통상, 아크릴계 단량체의 단독 중합체, 아크릴계 단량체와 이것과 공중합체 가능한 메릴렌성 불포화 이중 결합을 갖는 다른 단량체와의 공중합체 등을 들 수 있다.

상기 아크릴계 단량체로서는, 아크릴산 및/또는 메타아크릴산 (이하 「(메트)아크릴산」이라고도 함) 을 함유하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 아크릴산, 아크릴산 알킬 에스테르, 메타아크릴산, 메타아크릴산 알킬 에스테르 등을 들 수 있다.

상기 (메트) 아크릴산 알킬 에스테르로서는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 알킬기의 탄소수가 1~18 인 아크릴산 알킬 에스테르, 알킬기의 탄소수가 1~18 인 메타아크릴산 알킬 에스테르 등을 들 수 있다.

상기 알킬기의 탄소수가 1~18 인 아크릴산 알킬 에스테르로서는, 예컨대, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 i-프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 i-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 시클로헥실, 아크릴산 n-헥실, 아크릴산 t-부틸시클로헥실, 아크릴산 스테

아릴, 아크릴산 라우릴 등을 들 수 있다.

상기 알킬기의 탄소수가 1~18 인 메타아크릴산 알킬 에스테르로서는, 예컨대 메타아크릴산 메틸, 메타아크릴산 에틸, 메타아크릴산 n-프로필, 메타아크릴산 i-프로필, 메타아크릴산 n-부틸, 메타아크릴산 i-부틸, 메타아크릴산 t-부틸, 메타아크릴산 2-에틸헥실, 메타아크릴산 시클로헥실, 메타아크릴산 n-헥실, 메타아크릴산 t-부틸시클로헥실, 메타아크릴산 스테아릴, 메타아크릴산 라우릴 등을 들 수 있다.

상기 아크릴계 단량체는, 내용제성, 내수성 향상의 목적으로, 에틸렌 글리콜을 디메타아크릴레이트, 프로필렌 글리콜을 디메타아크릴레이트 등의 다관능성 단량체와 공중합할 수도 있다.

상기 아크릴산 에스테르, 상기 메타아크릴산 에스테르와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체로서는, 하기 (I) 및 하기 (II) 등을 들 수 있다.

(I) 반응성을 갖는 관능기를 갖는 단량체, 예컨대 말레인산, 무수 이타콘산, 무수 숙신산, 크로톤산 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산류; 아크릴 아마이드, 메타아크릴아미드, N-메틸아크릴 아마이드, N-에틸아크릴 아마이드, N-부틸아크릴아미드, N-메틸메타아크릴 아마이드, N-에틸메타아크릴 아마이드, N-부틸메타아크릴 아마이드 등의 아마이드 화합물; 아크릴산 히드록시 에틸, 메타아크릴산 히드록시 에틸, 아크릴산히드록시 프로필, 메타아크릴산 히드록시 프로필 등의 수산기 함유 단량체; 아크릴산 글리시딜, 메타아크릴산 글리시딜 등의 에폭시기 함유 단량체;  $\gamma$ -트리메톡시실란, 메타아크릴레이트,  $\gamma$ -트리메톡시실란 메타아크릴레이트 등의 실라블기 함유 단량체; 아크롤레인 등의 알데히드기 함유 단량체; 카프로락톤 변성 히드록시 아크릴레이트, 카프로락톤 변성 히드록시 메타아크릴레이트.

(II) 그 외 비닐화합물, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 등의  $\alpha$ -올레핀류; 에틸 비닐 에테르 (EVE), 시클로헥실 비닐 에테르 (CHVE), 히드록시부틸 비닐 에테르 (HBVE), 부틸비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 메틸 비닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 비닐 에테르 등의 비닐에테르류; 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르, 에틸 아릴 에테르, 히드록시에틸아릴에테르, 아릴 알코올, 아릴 에테르 등의 알케닐류; 아세트산 비닐, 락트산 비닐, 부티르산 비닐, 피바린산 비닐, 벤조산 비닐, VEOVA9, VEOVA10 (셀사 제조) 등의 비닐에스테르류; 무수 이타콘산, 무수 숙신산, 크로톤산 등의 에틸렌성 불포화카르복실산류; 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-tert-부틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물류; 아크릴로 니트릴 등.

상기 아크릴산 에스테르, 상기 메타아크릴산 에스테르와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화결합을 갖는 단량체로서, 친수성 부위를 함유하는 저분자량의 중합체 또는 올리고머를 분자중에 함유하는 화합물을 이용할 수도 있다. 상기 친수성 부위란, 친수성기를 갖는 부위 또는 친수성 결합을 갖는 부위, 및 이들 조합으로 이루어지는 부위를 의미한다. 상기 친수성기는, 이온성, 비이온성, 양성 및 이들의 조합중 어느 하나라도 되지만, 비이온성, 음이온성의 친수성기가 바람직하다. 또 공지된 반응성 유화제도 상기 단량체로 사용될 수 있다.

상기 아크릴산 에스테르, 상기 메타아크릴산 에스테르와 공중합가능한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체, 반응성 유화제로서는, 예컨대, 폴리메틸렌 글리콜을 메타아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜을 메타아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜을 메타아크릴레이트, 폴리메틸렌 글리콜을 아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜을 아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜을 아크릴레이트, 폴리메틸렌 글리콜을 아릴 에테르, 메톡시폴리에틸렌 글리콜을 아릴 에테르, 폴리메틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜을 모노메타아크릴레이트, 폴리메틸렌 글리콜-폴리테트라메틸렌 글리콜을 모노메타아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌 알킬 아릴 페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 아릴 페닐 에테르, 황산염, 스티렌 술폰산염, 아릴알킬 술폰산염, 폴리메틸렌 글리콜을 메타아크릴레이트 황산염, 알킬 아릴 술폰숙신산염, 비스 (폴리옥시에틸렌-다환페닐 에테르)메타아크릴레이트화 황산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르 아크릴산 에스테르, 메타아크릴로일옥시 폴리옥시알킬렌 황산 에스테르, 메타아크릴로일옥시 알킬렌 황산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 비닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 비닐 에스테르 등을 들 수 있다.

본 발명의 아크릴 수지를 수득하기 위하여, 상기 아크릴계 단량체의 단독중합체, 상기 아크릴계 단량체와 그 외의 공중합 가능한 단량체와의 공중합체를 제조하기 위한 중합 방법으로서의 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 방법, 예컨대, 유화 중합, 현탁 중합, 고상 중합 등을 적당히 선택하여 이용할 수 있다. 또, 중합후의 중합체의 분자량 등에 대해서도, 그 용도를 고려하여 적당히 선택할 수 있다.

또, 중합하는데 있어서 이용하는 중합기, 중합 방법, 중합 개시제, 중합 금지제, 그 외의 보조제, 유화 중합에 있어서의 유화보조제, 계면활성제, 그 외의 첨가제 등에 대해서도, 종래 공지된 것을 적당히 선택하여 이용할 수 있다. 이들의 선택에 있어서는, 수득되는 아크릴 수지가 적절한 것이라면, 종래 공지된 어떤 것이라도 사용할 수 있다.

본 발명의 불소 함유 수지 (3) 을 구성하기 위하여 혼합하는 아크릴 수지의 혼합량은, 0~90 중량% 가 좋고, 특히 바람직하게는, 0~80 중량 % 이다. 혼합량이 지나치게 많으면, 내후성 및 내산성비성(acid rain resistance)이 악화된다.

상기 혼합 방법으로서의 특별히 한정되지 않고, 통상 알려진 방법을 이용할 수 있다.

이상으로, 다른 수지로서의 아크릴수지에 대한 설명을 마친다.

이하에, 본 발명의 불소 함유 수지 (3) 에 관련된 「수성 분산체」에 대하여 설명하겠다.

상기 수성 분산체는, 수성 매체중에 불소 함유 수지입자가 분산되어 이루어지는 기본구조를 가진다. 상기 수성 분산체는, 아크릴수지를 시드중합시킨 불소 함유 수지의 수성 분산체 (A-1) 와, 아크릴 수지를 시드 중합하지 않은 불소 함유 수지의 수성 분산체 (A-2) 로 이루어진다.

상기 불소 함유 수지 수성 분산체 (A-1) 는, 불소 함유 수지입자의 존재하에, 아크릴계 단량체에 의하여 수성 매체중에서 불소계 복합수지를 형성시킴으로써 얻어진다.

상기 수성 매체로서는 특별히 한정되지 않으나, 뒤에서 상술하는 첨가제나 용제 등을 물에 첨가한 것 등을 들 수 있다.



상기 마크릴 수지를 시드 중합한 불소 함유 수지 조성 분산체 (A-1) 에 있어서, 상기 불소 함유 수지입자를 구성하는 불소 함유 수지는, 플루오로올레핀의 공중합체인 불소 함유 수지 (2) 이다. 상기 플루오로올레핀의 공중합체는, 수성 매체중에서는 입자상으로 분산되어있고, 상기 마크릴계 단량체에 의하여 불소계 복합수지를 형성할 때는, 소위 시드 중합에 의하여 중합된다. 본 명세서에 있어서는, 「시드 중합」이란, 수지 입자가 존재하는 수성 매체중에 있어서 다른 단량체와 중합하는 반응을 의미한다. 상기 불소계 복합 수지는, 따라서, 상기 시드 중합후의 시드 중합체를 의미하며, 상기 수지 입자는, 시드 중합에 있어서의 시드 입자를 의미한다.

이하에, 플루오로올레핀의 공중합체인 불소 함유 수지 (2) 에 대하여 설명한다.

상기 플루오로올레핀으로서 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 비닐리덴플루오라이드 (VdF), 테트라플루오로 에틸렌 (TFE), 클로로트리플루오로 에틸렌 (CTFE), 헥사플루오로 프로필렌 (HFP) 등을 들 수 있다. 상기 플루오로올레핀의 공중합체로서는 특별히 한정되지 않으며, 예컨대, VdF/TFE 공중합체, VdF/CTFE 공중합체, VdF/HFP 공중합체, TFE/CTFE 공중합체, TFE/HFP 공중합체, CTFE/HFP 공중합체, VdF/TFE/HFP 공중합체, VdF/TFE/CTFE 공중합체, VdF/TFE/CTFE 공중합체, VdF/CTFE/HFP 공중합체, VdF/TFE/HFP 공중합체, VdF/CTFE/HFP 공중합체, TFE/CTFE/HFP 공중합체, VdF/TFE/CTFE/HFP 공중합체 등을 들 수 있다.

상기 시드 입자를 구성하는 플루오로올레핀의 공중합체로서는, VdF 와 VdF 이외의 플루오로올레핀과의 공중합체인 VdF 계 공중합체가 바람직하며, 또 VdF 를 70 몰% 이상 함유하여 이루어지는 공중합체가 바람직하다. VdF 가 70 몰% 이상이면, 시드입자와 마크릴계 단량체로 이루어지는 중합체와의 상용성이 좋아진다.

상기 시드 입자의 평균 입자경은, 시드 중합후의 불소계 복합수지의 평균 입자 경과 밀접히 관련되어 있고, 시드 중합후의 불소계 복합 수지의 평균 입자경을 50 내지 300 nm 으로 하기 위하여, 시드 입자 크기는 40~290 nm 으로 하는 것이 바람직하다.

상기 시드 입자를 구성하는 공중합체는, 통상의 유화 중합법에 의하여 얻을 수 있다. 예컨대, 물에 대하여 0.01~1.0 중량%의 친수성 부위를 갖는 불소계 반응성 유화제 및 물에 대하여 0~1.0 중량%의 불소계 유화제의 존재하에, 상기 플루오로올레핀을 함유하는 단량체 혼합물을 유화 중합시킴으로써 제조할 수 있다.

또 물에 대하여 1.0 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 중량% 이하 (하한은 통상 0.01 중량%) 인 불소계 계면활성제와 물에 대하여 0.001~0.1 중량%, 바람직하게는 0.01~0.05 중량% 인 비이온성 비불소계 계면활성제와의 공중합에 상기 플루오로올레핀을 함유하는 단량체 혼합물을 유화 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 이들 방법에 의하여 얻어진 수성 분산액은, 평균입자경 0.2  $\mu$ m 이하인 시드입자를 30~50 중량% 의 고농도로 안정적으로 함유할 수 있다.

상기 친수성 부위를 갖는 불소계 반응성유화제로는, 예컨대,  $CF_2=CF-(CF_2CFX)_n$  (식중, X 는 F 또는  $CF_3$ , Y 는  $SO_3M$ ,  $COOM$  (M 은 수소 원자, 아민, 암모늄 또는 알칼리 금속), n 은 정수를 나타냄),  $CF_2=CF-O(CF_2CFX)_n$  (식중, X, Y, n 은 상기와 동일함),  $CH_2=CF-CF_2O(CF_2CF_2O)_n-CF(CF_3)Y$  (식중, Y, n 은 상기와 동일함),  $CF_2=CF-CF_2O(CF_2CF_2O)_n-CF(CF_3)Y$  (식중, Y, n 은 상기와 동일함) 으로 표시되는 구조를 갖는 것 등을 들 수 있으나, 물에대한 용해성과 계면 활성의 관점에서, n 은 0~3 인 범위에 있는 것이 바람직하다.

더욱 구체적으로는,  $CF_2=CF-CF_2O(CF_2CF_2O)_n-CF(CF_3)COOH$  의 구조이며, n 이 0~2 인 것이 바람직하다.

중합 온도는, 20~120  $^{\circ}C$ , 바람직하게는 30~70  $^{\circ}C$  이다. 중합 온도가 20 $^{\circ}C$  보다 낮으면 대개 생성 리텍스의 인장성이 낮아지며, 중합 온도가 120 $^{\circ}C$  보다 높으면 연쇄 이동에 의한 중합 속도의 저하가 발생하는 경향이 있다. 중합은, 중합체의 종류에 따라서 다르나, 통상, 1.0~50 kgf/cm<sup>2</sup> (게이지압) 의 가압하에 5~100 시간 가열되어 이루어진다.

상기 시드 입자의 유화 중합에 이용되는 상기 불소계 유화제로서는, 구조중에 불소원자를 함유하여 계면 활성능을 갖는 화합물의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물 등을 들 수 있다. 예컨대,  $X(CF_2)_nCOOH$  (n 은, 6~20 의 정수, X 는 F 또는 수소원자를 나타냄) 으로 표시되는 산 및 그 알칼리 금속염, 암모늄염, 아민염 또는 제 4 암모늄염;  $Y(CH_2CF_2)_mCOOH$  (m 은 6~13 인 정수, Y 는 F 또는 염소 원자를 나타냄) 로 표시되는 산 및 그 알칼리 금속염, 암모늄염, 아민염 또는 제 4 암모늄염 등을 들 수 있다. 더욱 구체적으로는, 퍼플루오로 옥탄산의 암모늄염, 퍼플루오로노난산의 암모늄염 등을 들 수 있다. 그 외, 공지된 불소계 계면활성제를 사용할 수도 있다.

시드 입자를 얻을 때의 유화 중합에 있어서는, 불소계 계면활성제의 존재하 소량의 비이온성 비불소계 계면활성제도 이용할 수 있고, 그 구체예로는, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬 에스테르류, 술포탄 알킬 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 술포탄 알킬 에스테르류, 글리세린 에스테르 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

더욱 구체적으로는, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르류로서는, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 오레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 베헤닐 에테르 등을 들 수 있고, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르류로서는, 폴리옥시에틸렌 노닐 페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르 등을 들 수 있고, 폴리옥시에틸렌 알킬 에스테르류로서는, 모노라우릴산 폴리옥시에틸렌 글리코올, 모노올레산 폴리옥시에틸렌 글리코올, 모노스테아린산폴리옥시에틸렌 글리코올 등을 들 수 있고, 술포탄 알킬 에스테르류로서는, 모노라우린산 폴리옥시에틸렌 술포탄, 모노팔미틴산폴리옥시에틸렌 술포탄, 모노스테아린산 폴리옥시에틸렌 술포탄, 모노올레산폴리옥시에틸렌 술포탄 등을 들 수 있고, 글리세린 에스테르류로서는, 모노미리스틴산 글리세릴, 모노스테아린산 글리세릴, 모노올레산 글리세릴 등을 들 수 있다.

또 이들의 유도체로는, 폴리옥시에틸렌 알킬 아민, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐-포름알데히드 축합물, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 인산염 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 것은, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르

류 및 폴리옥시메틸렌 알킬 에스테르류이며, HLB 값이 10~18 인 것이며, 구체적으로는, 폴리옥시메틸렌 라우릴에테르 (EO: 5 내지 20, EO 은 에틸렌 옥시드 유니트수를 나타냄), 모노스테아린산 폴리메틸렌 글리코올 (EO: 6~10) 이다.

본 발명에 관련된 상기 아크릴계 단량체로서는, 특히 한정되지 않고, 예컨대 알킬기의 탄소수가 1~18 인 아크릴산 알킬에스테르, 알킬기의 탄소수가 1~18 인 메타아크릴산 알킬 에스테르, 알킬기의 탄소수가 1~18 인 메타아크릴산 알킬 에스테르, 이것과 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체 등을 들 수 있다.

상기 알킬기의 탄소수가 1~18 인 아크릴산알킬에스테르로서는, 예컨대, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 i-프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 i-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 시클로헥실, 아크릴산 n-헥실, 아크릴산 t-부틸시클로헥실, 아크릴산 스테아릴, 아크릴산 라우릴 등을 들 수 있다.

상기 알킬기의 탄소수가 1~18 인 메타아크릴산 알킬 에스테르로서는, 예컨대 메타아크릴산 메틸, 메타아크릴산 에틸, 메타아크릴산 n-프로필, 메타아크릴산 i-프로필, 메타아크릴산 n-부틸, 메타아크릴산 i-부틸, 메타아크릴산 t-부틸, 메타아크릴산 2-에틸헥실, 메타아크릴산 시클로헥실, 메타아크릴산 n-헥실, 메타아크릴산 t-부틸시클로헥실, 메타아크릴산 스테아릴, 메타아크릴산 라우릴 등을 들 수 있다.

또, 내용제성, 내수성향상의 목적으로, 에틸렌 글리콜을 디메타아크릴레이트, 프로필렌 글리콜을 디메타아크릴레이트 등의 다관능성(polyfunctional) 단량체를 공중합할 수도 있다.

상기 아크릴산 에스테르, 상기 메타아크릴산 에스테르와 공중합가능한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체로서는, 하기 (I) 및 하기 (II) 등을 들 수 있다.

(I) 반응성을 갖는 관능기를 갖는 단량체, 예컨대 말레인산, 무수이타콘산, 무수숙신산, 크로톤산 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산류; 아크릴아미드, 메타아크릴아미드, N-메틸 아크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드, N-부톡시메틸 아크릴아미드, N-메틸 메타아크릴아미드, N-부톡시 메틸 메타아크릴아미드 등의 아미드 화합물; 아크릴산 히드록시 에틸, 메타아크릴산 히드록시 에틸, 아크릴산 히드록시 프로필, 메타아크릴산 히드록시 프로필 등의 수산기 함유 단량체; 아크릴산글리시딜, 메타아크릴산글리시딜 등의 에폭시기 함유단량체;  $\gamma$ -트리메톡시실란 메타아크릴레이트,  $\gamma$ -트리메톡시실란 메타아크릴레이트 등의 실라놀기 함유 단량체; 아크롤레인 등의 알데히드기 함유단량체; 카플로락톤 변형 히드록시 아크릴레이트, 카플로락톤 변형 히드록시 메타아크릴레이트.

(II) 그 외 비닐화합물, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 등의  $\alpha$ -올레핀류; 에틸 비닐 에테르 (EVE), 시클로헥실 비닐 에테르 (CHVE), 히드록시 부틸 비닐 에테르 (HBVE), 부틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 메틸 비닐 에테르, 폴리옥시메틸렌 비닐 에테르 등의 비닐 에테르류; 폴리옥시메틸렌 아릴 에테르, 에틸아릴 에테르, 히드록시 에틸 아릴 에테르, 아릴 알코올, 아릴 에테르 등의 알케닐류; 아세트 산 비닐, 락트산 비닐, 부티르산 비닐, 피바린산 비닐, 벤조산 비닐, VEOVA 9, VEOVA 10 (엘사 제조) 등의 비닐 에스테르류; 무수 이타콘산, 무수 숙신산, 크로톤산 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산류; 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-tert-부틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물류; 아크릴로니트릴 등.

상기 아크릴산 에스테르, 상기 메타아크릴산에스테르와 공중합가능한 에틸렌성 불포화결합을 갖는 단량체로서, 친수성부위를 함유하는 저분자량의 폴리머 또는 올리고머를 분자중에 함유하는 화합물을 이용할 수도 있다. 상기 친수성 부위란, 친수성을 갖는 부위 또는 친수성 결합을 갖는 부위, 및, 이들 조합으로 이루어지는 부위를 의미한다. 상기 친수성기는, 이온성, 비이온성, 양성 및 이들의 조합중 어느 것이어도 되는데, 비이온성, 음이온성의 친수성기가 바람직하다. 또, 공지된 반응성 유화제여도 된다.

상기 아크릴산 에스테르, 상기 메타아크릴산에스테르와 공중합가능한 에틸렌성불포화결합을 갖는 단량체, 반응성유화제로서는, 예컨대, 폴리메틸렌 글리콜을 메타아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜을 메타아크릴레이트, 메톡시폴리메틸렌 글리콜을 메타아크릴레이트, 폴리메틸렌 글리콜을 아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜을 아크릴레이트, 메톡시폴리메틸렌 글리콜을 아크릴레이트, 폴리메틸렌 글리콜을 아릴 에테르, 메톡시폴리메틸렌 글리콜을 아릴 에테르, 폴리메틸렌 글리콜을 폴리프로필렌 글리콜을 모노메타아크릴레이트, 폴리메틸렌 글리콜을 폴리테트라메틸렌 글리콜을 모노메타아크릴레이트, 폴리옥시메틸렌 알킬 아릴 페닐 에테르, 폴리옥시메틸렌 알킬 아릴 페닐 에테르 황산염, 스티렌 술포산염, 아릴알킬 술포산염, 폴리메틸렌 글리콜을 메타아크릴레이트 황산염, 알킬아릴 술포숙신산염, 비스(폴리옥시 메틸렌 다환 페닐 에테르)메타아크릴레이트화 황산 에스테르염, 폴리옥시메틸렌 알킬 페닐 에테르 아크릴산 에스테르, 메타아크릴로일 옥시폴리옥시알킬렌 황산 에스테르염, 메타아크릴로알옥시 알킬렌 황산 에스테르염, 폴리옥시메틸렌 비닐 에테르, 폴리옥시메틸렌 비닐 에스테르 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 아크릴계 단량체를 불소 함유 수지입자의 존재하에 시드중합시키면, 우선 상기 아크릴계 단량체의 불소 함유 수지로의 팽창이 일어나, 이 시점에서 상기 아크릴계 단량체가 균일하게 용해된 수성 분산체의 상태가 된다. 그 후, 중합개시제를 첨가함으로써 상기 아크릴계 단량체가 중합하고, 분자쇄(molecular chains)가 서로 얽힌 상용체 입자가 형성된다. 상기 아크릴계 단량체가 다관능성인 경우에는, 상호침입 망목 구조 (IPN)를 형성할 수도 있다. 상기 다관능성 아크릴계 단량체로서는, 예컨대 모노글리콜을 디메타아크릴레이트, 디글리콜을 디메타아크릴레이트등을 들 수 있다.

상기 아크릴계 단량체의 시드 중합은, 공지된 방법, 예컨대 불소 함유 수지입자의 존재하에 반응계에 아크릴계 단량체의 전량을 일괄하여 넣는 방법, 아크릴계 단량체의 일부를 넣고 반응시킨 후, 남은 것을 연속 또는 분할하여 넣는 방법, 아크릴계 단량체의 전량을 연속하여 넣는 방법등에 의하여 행할 수 있다. 또, 상기 시드 중합의 중합조건은, 통상의 유화 중합과 동일하여, 예컨대 불소 함유 수지 입자를 함유하는 수성 매체중에, 계면활성제, 중합개시제, 연쇄이동제, 경우에 따라서는 킬레이트화제, pH 조절제 및 용제 등을 첨가하고, 10~90℃ 인 온도에서 0.5~6 시간 반응을 행함으로써 중합할 수 있다.

상기 계면활성제로서는, 음이온성, 비이온성 또는 음이온성-비이온성의 조합을 이용할 수 있고, 경우에

따라서 양성 계면활성제를 이용할 수도 있다.

상기 음이온성 계면활성제로는, 예컨대, 고급 알코올 황산 에스테르, 알킬 술포산 나트륨염, 알킬 벤젠 술포산 나트륨염, 숙신산 디알킬 에스테르, 술포산 나트륨염, 알킬 디페닐 에테르 디술포산 나트륨염 등의 탄화수소계 음이온성 계면활성제 외에, 플루오로알킬 카복실산염, 플루오로알킬 술포산염, 플루오로알킬 황산 에스테르 등의 불소 함유 음이온성 계면활성제 등을 들 수 있다.

상기 비이온성 계면활성제로는, 예컨대 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에스테르류, 솔비탄 알킬 에스테르류, 글리세린 에스테르류 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

상기 양성 계면활성제로는, 예컨대 라우릴 베타인 등을 들 수 있다.

또, 상기 계면활성제로서, 아크릴계 단량체와 공중합가능한, 소위 반응성 유화제 등을 이용할 수 있고, 나아가서는 이와같은 반응성 유화제와 상기 유화제를 병용할 수도 있다.

상기 계면활성제의 사용량은, 통상, 아크릴계 단량체 100 중량부당, 0.05 내지 5.0 중량부이다.

상기 시드 중합시에 이용하는 중합개시제로는, 수성 매체 중에서 프리라디칼 반응에 공급할 수 있는 라디칼을 20~90°C 의 사이에서 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않고, 경우에 따라서는, 환원제와 조합하여 이용하는 것도 가능하다. 이와같은 것으로서, 통상 수용성 중합개시제로서는, 과황산염, 과산화수소, 환원제로는, 피로아황산나트륨, 아황산수소 나트륨, L-아스코르빈산 나트륨, 루가리트 등을 들 수 있다. 유층상의 중합개시제로서는, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트 (IPP), 과산화 벤조일, 과산화 디부틸, 아조비스 이소 부티로 니트릴 (AIBN) 등을 들 수 있다.

상기 중합개시제의 사용량은, 통상, 아크릴계 단량체 100 중량부당, 0.05 내지 2.0 중량부이다.

상기 시드 중합시에 사용하는 연쇄이동제로서는, 예컨대 클로로포름, 4 염화탄소 등의 할로겐화 탄화수소; n-도데실 머캅톤, tert-도데실 머캅톤, n-옥틸 머캅톤류 등을 들 수 있다. 상기 연쇄이동제의 사용량은, 통상 아크릴계 단량체 100 중량부당, 0~5.0 중량부이다.

상기 시드 중합시에 이용하는 용제는, 작업성, 방재안정성, 환경안정성, 제조안정성을 손상시키지 않는 범위내, 예컨대, 20 중량% 이하의 범위에서 이용되고, 예컨대 메틸 에틸케톤, 아세톤, 트리클로로 트리플루오로 에탄, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로헥산, 에탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸 셀룰로스, 부틸 셀룰로스, 메틸 카르비톨, 에틸 카르비톨, 부틸 카르비톨, 디옥산, 부틸 카르비톨 아세테이트, 텍사놀, 아세트산에틸, 아세트산 부틸 등을 들 수 있다.

이와같은 용제의 첨가에 의하여 불소 함유 수지 입자에 대한 아크릴계 단량체의 팽창성이 개량되기도 한다.

본 발명의 불소 함유 수지입자의 수성 분산체 중에서의 입자경은, 50~300 nm 이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 50~200 nm 이다.

상기 입자경이 50nm 미만이면, 농도가 실용적인 범위인 30% 이상에 있어서 불소 함유 수지 수성 분산액의 점도가 현저히 증대하고, 도료화 작업에 지장을 초래한다. 상기 입자경이 300 nm 을 초과하면, 얻어지는 수성 분산체의 침강 안정성이 악화되고, 같은 조성의 수지 구성이라도, 수성 분산체의 최저 필름 형성 온도의 상승을 초래하게 된다.

위에서 상술한 수성 분산체 (A-1) 외에, 본 발명에 관련된 수성 분산체는, 수성 분산체 (A-2) 를 포함한다. 상기 수성 분산체 (A-2) 는, 아크릴 수지를 시드 중합하지 않은 수성 분산체이다.

상기 수성 분산체 (A-2) 는, 수성 매체중에 불소 함유 수지 입자가 분산되어 이루어지는 기본 구조를 가진다. 상기 불소 함유 수지 입자를 구성하는 불소 함유 수지는, 플루오로올레핀의 공중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (2) 이거나, 또는 플루오로올레핀과 비닐계 단량체와의 공중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (1) 이다. 상기 플루오로올레핀의 공중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (2) 는, 이미 수성 분산체 (A-1)에 관하여 설명한 것과 동일한 것이다.

상기 플루오로올레핀과 비닐계 단량체와의 공중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (1) 로서는, 바람직하게는, 하기와 같다.

상기 불소 함유 수지 (1) 를 구성하는 상기 플루오로올레핀으로는, 불소화 비닐 (VF), 비닐리덴 플루오라이드 (VdF), 테트라플루오로 에틸렌 (TFE), 클로로트리플루오로 에틸렌 (CTFE), 헥사플루오로 프로필렌 (HFP), 트리플루오로 에틸렌 (TrFE) 등의 탄소수 2~4 정도의 플루오로올레핀 등을 들 수 있다.

상기 비닐계 단량체로서는, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 등의 올레핀류; 에틸비닐 에테르 (EVE), 시클로헥실비닐 에테르 (CHVE), 히드록시부틸비닐 에테르 (HBVE), 부틸비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 메틸 비닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 비닐 에테르 등의 비닐 에테르류; 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르, 에틸 아릴 에테르, 히드록시 에틸아릴 에테르, 아릴 알코올, 아릴 에테르 등의 알케닐류; 아세트산 비닐, 젝산 비닐, 부티르산 비닐, 피마린산 비닐, 벤조산 비닐, VEOVA-9 (젤사 제조), VEOVA10 (젤사 제조) 등의 비닐 에스테르류, 무수 이타콘산, 무수 숙신산, 크로톤산 등의 에틸렌성 불포화카복실산류 등을 들 수 있다.

상기 플루오로올레핀과 비닐계 단량체와의 공중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (1) 로서는, CTFE/비닐 에테르 공중합체, CTFE/비닐에스테르 공중합체, TFE/비닐에테르 공중합체, TFE/에틸렌 공중합체, TFE/프로필렌 공중합체, CTFE/에틸렌 공중합체, CTFE/프로필렌 공중합체, CTFE/에틸렌/비닐에테르 공중합체, CTFE/에틸렌/비닐에스테르 공중합체, 및 이들의 공중합체를 소량의 공중합 가능한 단량체에 의하여 변형한 것 등을 들 수 있다.

상기 수성 분산체 (A-2) 는, 예컨대 용제중 등에서 상기 불소 함유 수지 입자를 구성하는 불소 함유 수지

를 중합하여 얻은 후, 유화제의 존재하, 수중에 분산하여, 용제를 종류 제거하는 상전환법, 상기 불소 함유 수지 입자를 구성하는 불소 함유 수지의 유화 중합을 수성 매체중에서 행하는 방법 등을 들 수 있으나, 용제의 삭감과 공정의 간략화를 위해서는, 수성 매체중에서 유화 중합을 행하는 방법이 바람직하다.

상기 유화 중합은, 통상 행해지는 유화 중합과 동일한 방법으로 행할 수 있고, 예컨대 밀폐 용기중, 수성 매체중에서, 계면활성제, 중합개시제, 연쇄이동제, 경우에 따라서는 키레이트화제, pH 조정제 및 용제 등의 존재하, 플루오로올레핀, 플루오로올레핀과 공중합 가능한 단량체 등의 단량체를 10~90 °C 온도에서 0.5~40 시간 반응시켜서 얻을 수 있다.

상기 계면활성제로서는, 음이온성, 비이온성 또는 음이온성-비이온성의 조합을 이용할 수 있고, 경우에 따라서는 양성계면활성제를 이용할 수도 있다.

상기 음이온성 계면활성제로서는, 예컨대 고급 알코올 황산 에스테르, 알킬 술폰산 나트륨염, 알킬 벤젠 술폰산 나트륨염, 숙신산 디알킬 에스테르 술폰산 나트륨염, 알킬 디페닐 에테르디술폰산 나트륨염 등의 탄화수소계 음이온성 계면활성제 외에, 플루오로 알킬 카르복실산염, 플루오로알킬 술폰산염, 플루오로알킬 황산 에스테르 등의 불소함유 음이온성 계면활성제 등을 들 수 있다.

상기 비이온성 계면활성제로는, 예컨대, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐 에스테르류, 솔비탄 알킬 에스테르류, 글리세린 에스테르류 및 그 유도체 등을 들 수 있다.

상기 양성 계면활성제로는, 예컨대 라우릴베타인 등을 들 수 있다.

또 상기 계면활성제로서, 소위 반응성 유화제 등을 이용할 수 있고, 나아가서는 이와같은 반응성유화제와 상기 유화제를 병용할 수도 있다.

상기 유화 중합시에 이용하는 중합개시제로는, 수성 매체중에서 프리라디칼 반응에 제공할 수 있는 라디칼을 10~90°C 사이에서 발생하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 경우에 따라서는, 환원제와 조합하여 이용하는 것도 가능하다. 이와같은 것으로서, 통상 수용성 중합개시제로서는, 과황산염, 과산화수소, 환원제로서는, 피로아황산 나트륨, 아황산수소 나트륨, L-아스코르빈산 나트륨, 롱가리트 등을 들 수 있다. 수용성의 중합개시제로는, 디이소프로필퍼옥시디 카보네이트 (IPP), 과산화 벤조일, 과산화 디부틸, 아조비스이소 부틸로 니트릴 (AIBN) 등을 들 수 있다.

상기 유화 중합시에 이용하는 연쇄이동제로는, 예컨대, 클로로포름, 4 염화탄소 등의 할로겐화 탄화수소; n-도데실 머캅탄, tert-도데실머캅탄, n-옥틸머캅탄 등의 머캅탄류 등을 들 수 있다.

상기 유화중합시에 이용하는 용제는, 작업성, 방재안전성, 환경안전성, 제조안전성을 손상시키지 않는 범위내, 예컨대 20 중량% 이하의 범위에서 이용되고, 예컨대, 메틸메틸케톤, 아세톤, 트리클로로트리플루오로에탄, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 메틸카르비톨, 에틸 카르비톨, 부틸 카르비톨, 디옥산, 부틸카르비톨 아세테이트, 텍사놀, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등을 들 수 있다.

이상으로, 본 발명에 관련된 「수성 분산체」에 대한 설명을 마친다.

반복하겠으나, 본 발명의 불소 함유 수지 (3) 는, 불소 함유 수지와 다른 수지와와의 혼합물이어도 되기 때문에, 이상에서 설명한 「수성 분산체」를 본 발명의 불소 함유 수지 (3) 의 하나의 형태로서 이용하는 경우에는, 어느 수성 분산체라도, 해당 수성분산체 그 자체 외에, 다른 수지, 바람직하게는 아크릴 수지와의 혼합물이든 경우도 본 발명의 불소 함유 수지 (3) 의 하나가 된다.

이상으로 본 발명의 불소 함유 수지 (3) 에 대한 설명을 대략 마쳤으나, 본 발명의 불소 함유 수지 (3) 를 구성하는 불소 함유 수지중, 플루오로올레핀과 비닐계 단량체와의 공중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (1) 에 대하여 더욱 보충설명한다.

본 발명의 불소 함유 수지중, 플루오로올레핀과 비닐계 단량체와의 공중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (1) 로서, 더욱 바람직한 것은, 플루오로올레핀과 특정 비닐계 단량체와의 공중합체로 이루어지는 불소 함유 수지 (1a) 이다.

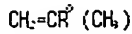
상기 플루오로올레핀과 특정 비닐단량체와의 공중합체를 구성하는 플루오로올레핀은, 식:



(식중 X는, 수소원자, 불소원자, 염소원자 또는 트리플루오로 메틸기를 나타냄)으로 표시된다. 이와 같은 플루오로올레핀중 바람직한 것으로는, TFE, CTFE, TrFE, HFP 를 들 수 있으나, 본 발명의 수성 분산 조성물이, 염소가 없어 내구성이 풍부한 강인한 도막을 형성할 수 있는 점, 및, 본 발명의 수성 분산 조성물의 불소함유율이 향상하여 말수성이 향상되는 점에서는 TFE 가 바람직하다.

상기 플루오로올레핀과 공중합하는 특정 비닐단량체는, (i)  $\beta$ -메틸- $\beta$ -알릴치환- $\alpha$ -올레핀, (ii) 비닐기함유에테르, 및 (iii) 비닐함유기에스테르, 의 3 개가 있고, 이들 (i), (ii) 및 (iii) 중 어느 하나가 상기 플루오로올레핀과 공중합함으로써 상기 불소계수지 (3) 를 구성하게 되며, 이들 비닐 단량체중 2 종 이상을 이용하는 것도 역시 가능하고, 나아가서는, 이들이 카르복실기함유 비닐단량체이거나, 수산기, 에폭시기, 실릴기 등의 경화 반응성 부위를 갖는 비닐 단량체인 경우가 바람직하고, 만일 이들이, 카르복실기도 경화 반응성 부위도 갖지 않을 경우에는, 이들 비닐 단량체와는 별도로, 카르복실기 함유 비닐 단량체; 수산기, 에폭시기, 실릴기 등의 경화 반응성 부위를 갖는 비닐 단량체를 상기 플루오로올레핀과 공중합하는 특정 비닐단량체로 드는 것이 바람직하다.

상기 (i)  $\beta$ -메틸- $\beta$ -알릴치환- $\alpha$ -올레핀은, 식:



(식중,  $R^0$  는, 탄소수 1~8 인 알킬기를 나타냄) 로 표시된다. 이와같은 것으로는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 이소부틸렌, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-1-펜텐, 2-메틸-1-헥센 등을 들 수 있으나, 그 중에서도 이소부틸렌이 바람직하다.

상기 플루오로올레핀과 특정 비닐 단량체와의 공중합체중에 상기 (i)  $\beta$ -메틸- $\beta$ -알릴치환- $\alpha$ -올레핀이 차지하는 함유비율은, 5~45 중량% 가 바람직하다. 5 중량% 미만이면, 본 발명의 수성 분산 조성물의 내후성이 약해지고, 45 중량% 를 초과하면 해당 공중합체의 제조가 곤란해진다.

상기 (ii) 비닐기 함유 에테르는, 식:

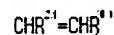


(식중,  $R^1$  는,  $\text{OR}''$  또는  $\text{CH}_2\text{OR}''$  ( $R''$  은 탄소수 1~8 인 알킬기를 나타냄) 을 나타냄) 으로 표시되는 알릴 비닐 에테르 또는 알릴 아릴 에테르이며, 이들이 히드록시 알릴 비닐 에테르 또는 히드록시 알릴 아릴 에테르로서 수산기를 갖는 것이면 (이 경우,  $R''$  는 수산기를 갖는 알킬기이다), 후술하는 경화제와의 반응부위로서 해당 수산기가 작용하게 되어, 바람직한 것이 된다.

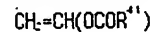
상기 (ii) 비닐기 함유 에테르로서는 특별히 한정되지 않고, 예컨대 에틸 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, 헥실 비닐 에테르, 시클로헥실 비닐 에테르, 2-히드록시 에틸 비닐 에테르, 3-히드록시프로필 비닐 에테르, 2-히드록시프로필 비닐 에테르, 2-히드록시-2-메틸프로필 비닐 에테르, 4-히드록시부틸 비닐 에테르, 4-히드록시-2-메틸부틸 비닐 에테르, 5-히드록시펜틸 비닐 에테르, 6-히드록시헥실 비닐 에테르, 2-히드록시에틸 아릴 에테르, 4-히드록시부틸 아릴 에테르, 글리세롤 모노아릴 에테르 등을 들 수 있다.

상기 플루오로올레핀과 특정 비닐단량체의 공중합체중에 상기 (ii) 비닐기 함유 에테르가 차지하는 함유비율은, 1~45 중량% 가 바람직하다. 1 중량% 미만이면, 본 발명의 수성 분산 조성물의 경화성이 약해지고, 45 중량% 를 초과하면 겔화가 발생하기 쉬워 저장 안정성이 떨어지며, 또 얻어지는 도막이 약해진다. 더욱 바람직하게는 1~30 중량%, 더욱 바람직하게는, 5~15 중량% 이다.

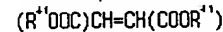
상기 (iii) 비닐기 함유 에스테르는, 식:



(식중  $R^2$  은, 수소원자 또는  $\text{COOR}^4$  을 나타냄.  $R^3$  은,  $\text{COOR}^4$  또는  $\text{OCOR}^4$  을 나타냄;  $R^4$  은 탄소수 1~10 인 알킬기, 탄소수 3~10 인 시클로알킬기, 탄소수 1~10 인 플루오로알킬기, 또는 탄소수 1~8 인 알킬기로 치환될 수 있는 페닐기를 나타냄;  $R^2$  이  $\text{OCOR}^4$  인 경우는,  $R^3$  은 수소원자이다) 로 표시된다. 더욱 상세하게는, 식:



로 표시되는 카르복실산비닐, 식:



로 표시되는 말레인산디에스테르 또는 푸말산디에스테르를 들 수 있다.

상기 카르복실산 비닐로서는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐, 이소부티르산 비닐, 피비린산 비닐, 카프론산 비닐, 바세릭산 비닐, 라우린산 비닐, 스테아린산 비닐, 벤조산 비닐, p-t-부틸벤조산비닐, 살리실산 비닐, 시클로헥산 카르복실산 비닐, 헥사플루오로 프로피온산비닐, 트리플루로 아세트산 비닐 등을 들 수 있다. 또 상기 말레인산 디에스테르 또는 푸말산 디에스테르로서는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 말레인산 디에틸, 말레인산 디메틸, 말레인산 디프로필, 말레인산 디부틸, 말레인산 디펜틸, 말레인산 디헥실, 말레인산 디트리틸, 말레인산 디트리플루오로메틸, 말레인산 디트리플루오로에틸, 말레인산 디헥사플루오로프로필, 푸말산 디메틸, 푸말산 디에틸, 푸말산 디프로필, 푸말산 디부틸, 푸말산 디펜틸, 푸말산 디헥실, 푸말산 디트리틸, 푸말산 디트리플루오로메틸, 푸말산 디트리플루오로에틸, 푸말산 디헥사플루오로프로필 등을 들 수 있다.

상기 플루오로올레핀과 특정한 비닐단량체와의 공중합체중에 상기 (iii) 비닐기함유 에스테르가 차지하는 함유비율은, 1~45 중량% 가 바람직하다. 1 중량% 미만이면, 용해성과 상용성이 떨어지고, 유리 전이 온도가 낮아지며, 45 중량% 를 초과하면 내후성 열화의 원인이 된다. 더욱 바람직하게는 5~40 중량%, 더욱 바람직하게는, 10~30 중량% 이다.

상기 (i), (ii), (iii) 이외의 특정한 비닐 단량체로서 이미 서술한 카르복실기함유 비닐 단량체는, 본 발명의 분산 함유 수치 (3) 의 분산성, 경화 반응성, 본 발명의 수성 분산 조성물의 기재로의 밀착성 등을 개선한다. 상기 카르복실기 함유 비닐 단량체로는, 예컨대 크로톤산, 말레인산, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타콘산, 비닐아세트산 등에서 유래하는 것 등을 들 수 있다. 상기 카르복실기함유 비닐단량체의 전비닐단량체에서 차지하는 비율은, 0.01~10 몰% 가 바람직하다. 지나치게 적으면 경화제와의 상용성이 저하하고, 지나치게 많으면 내후성이 저하한다.

상기 (i), (ii), (iii) 이외의 특정 비닐단량체로서 이미 서술한 경화반응부위를 갖는 비닐 단량체로는, 해당 경화 반응 부위가 수산기, 에폭시기, 실릴기인 것이다. 상기 경화 반응 부위가 수산기인 비닐 단량체로서는, 이미 상기 (ii) 의 설명에서 서술한 히드록시 알릴 비닐 에테르, 히드록시 알릴 비닐 에스테르 등을 들 수 있다.



트)아크릴로일 옥시 프로필 트리메톡시 실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴로일 옥시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴로일 옥시 프로필 트리메톡시 프로페닐 옥시 실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴로일 옥시 프로필트리스(디메틸아미노옥시)실란,  $\gamma$ -(메트)아크릴로일 옥시 프로필트리스(디메틸아미노옥시)실란, 아릴 트리메톡시 실란 등을 들 수 있다.

상기 경화 반응 부위를 갖는 비닐 단량체의 전 비닐 단량체에서 차지하는 비율은, 특별히 규정은 없으나, 5~15 몰% 가 바람직하다. 지나치게 적으면 경화성이 불충분해지고, 지나치게 많으면 겔화가 발생하기 쉬워, 저장 안정성이 약해진다.

상기 플루오로올레핀과 특정 비닐 단량체와의 공중합체는, 상기한 단량체를 통상의 중합법에 의하여 중합 시킴으로써 제조할 수 있다. 이와같은 중합법으로는, 예컨대, 상술한 아크릴 수지를 시드 중합한 불소 함유 수지 수성 분산체 (A-1)의 항에서의 시드 입자를 구성하는 불소 함유 수지의 중합법에 관련하여 상술한 방법 등을 들 수 있다.

이상으로, 본 발명의 불소 함유 수지 (3)에 대한 설명을 마쳤다. 지금까지의 설명을 이하에 요약하여 기재한다.

① 본 발명의 불소 함유 수지 (3)는, 수성 분산체로 이루어지는 것이다.

② 본 발명의 불소 함유 수지 (3)는, 불소 함유 수지로 이루어지는 것이거나, 또는 불소 함유 수지와 다른 수지의 혼합물로 이루어지는 것이다.

③ 본 발명의 불소 함유 수지 (3)를 구성하는 상기 다른 수지는, 아크릴 수지인 것이 바람직하다.

④ 본 발명의 불소 함유 수지 (3)를 구성하는 불소 함유 수지의 1종은, 플루오로올레핀과 비닐계 단량체와의 공중합체이다. 이 경우에 있어서도, 해당 불소 함유 수지 (3)는, 불소 함유 수지로 이루어지는 것이거나, 또는 불소 함유 수지와 다른 수지 (특히 아크릴수지)와의 혼합물로 이루어지는 것이다.

⑤ 본 발명의 불소 함유 수지 (3)를 구성하는 불소 함유 수지의 1종은, 플루오로올레핀의 공중합체이다. 이 경우에 있어서도, 해당 불소 함유 수지 (3)는, 불소 함유 수지로 이루어지는 것이거나, 또는 불소 함유 수지와 다른 수지 (특히 아크릴수지)와의 혼합물로 이루어지는 것이다.

⑥ 상기 ⑤의 경우에 있어서, 해당 플루오로올레핀의 공중합체는, 비닐리덴플루오라이드와 비닐리덴플루오라이드 이외의 플루오로올레핀과의 공중합체인 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서도, 해당 불소 함유 수지 (3)는, 불소 함유 수지로 이루어지는 것이거나, 또는 불소 함유 수지와 다른 수지 (특히 아크릴 수지)와의 혼합물로 이루어지는 것이다.

⑦ 상기 ⑥의 경우에 있어서, 불소 함유 수지 (3)는, 아크릴수지를 시드중합한 불소 함유 수지인 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서도, 해당 불소 함유 수지 (3)는, 불소 함유 수지로 이루어지는 것이거나, 또는 불소 함유 수지와 다른 수지 (특히 아크릴수지)와의 혼합물로 이루어지는 것이다.

이상으로 불소 함유 수지 (3)의 구성에 대한 상세한 설명을 마쳤다. 본 발명의 불소 함유 수지 (3)가 경화 반응 부위를 가질 경우에는, 본 발명의 수성 분산 조성물이 형성하는 도막의 내구성, 내용제성을 향상시키는 목적으로, 목적에 따라서, 해당 경화 반응 부위와 반응하는 경화제를 첨가시켜도 된다. 상기 경화제로서는 특별히 한정되지 않고, 예컨대 이소시아네이트계 경화제, 멜라민계 경화제 등을 들 수 있다.

이상으로 발제 (1), 유기 규소 화합물 (2) 및 불소 함유 수지 (3)의 설명을 마쳤으므로, 이들을 함유하는 본 발명의 수성 분산 조성물에 대하여 설명한다.

본 발명의 수성 분산 조성물은, 상기 발제 (1)와 상기 유기 규소 화합물 (2)의 수성 분산체와 수성 분산체인 상기 불소 함유 수지 (3)를 혼합하여 얻을 수 있다. 상기 혼합은 통상의 방법을 적당히 선택하여 행할 수 있고, 예컨대, 호모믹서 등의 교반기를 이용하여 3가지를 교반함으로써 얻을 수 있다.

상기한 3가지의 혼합비율은, 각 고형분 중량비로 하여,

$$[(\text{발제}(1)) + (\text{유기 규소 화합물}(2))] / (\text{불소 함유 수지}(3))$$

의 값이 1 이상이 되도록 하는 것이 바람직하다. 상기값이 1 미만이면, 본 발명의 수성 분산 조성물을 도포한 물품의 표면색이 희은 빛깔을 띠게 되어 미장성이 떨어진다.

또, 고형분 중량비로 하여,

$$(\text{발제}(1)) / (\text{유기 규소 화합물}(2))$$

의 값이 0.005 이상으로 200 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 상기값이 0.005 미만이거나 200을 초과하거나 하면 방수성이 약해진다.

본 발명의 수성 분산 조성물을 제조하는데 있어서는, 상기 외에, 추가로 적당한 첨가제를 함유시킬 수 있다. 이와같은 첨가제로서는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 안료, 방부제, 향균제, 항박테리아제, 난연제, 표면조정제, 경화촉매, 점도조정제, 레벨링제(levelling agents), 자외선 흡수제, 피장 방지제, 분산제, 소포제 등과 같은 통상 이용되는 공지의 첨가제 등을 들 수 있고, 또 이들의 첨가량도 특별히 한정되지 않고, 통상의 첨가량을 채용할 수 있다.

본 발명의 수성 분산 조성물에, 항미생물제(방부제, 방청제)를 첨가하는 경우에는, 방부·방청용 도막으로서의 효과를 동시에 발휘할 수 있다. 나아가서, 첨가제의 종류에 따라서는 방수방지제, 오수오염 방지용제 등으로도 적용할 수 있다. 이와같은 항균 효과를 갖는 수성 분산 조성물도 역시, 본 발명의 목적의 하나이다.

상기 항미생물제로서는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 노프코사이드(Nopocide) SN-135 (산노프코사 제조), 노프코사이드 N-54-D (산노프코사 제조), 마린사이드(Marinecide) SN-70718 (산노프코사 제조), 노

프로사이드 SN-215 (산노프로사 제조), 노프로사이드 96 (산노프로사 제조), 델톱(Deltop) (다케다 화학사 제조), 스토프(Slaoff) S (다케다 화학사 제조), 스토프 95 (다케다 화학사 제조), 델톱 110 (다케다 화학사 제조), 코트사이드 D(Coatcide D) (다케다 화학사 제조), 코트사이드 550 (다케다 화학사 제조), 모니사이드(Monicide) WG (다케다 화학사 제조), 슬라오프 AB (다케다 화학사 제조), 슬라겐 L(Slargin L) (다케다 화학사 제조), 바이컴(Baikam) AK-LS (오오즈카 화학사), 바이컴 AK-LS (오오즈카 화학사) 등을 들 수 있다.

본 발명의 수성 분산 조성물이 매우 양호한 방수성과 미장성을 갖는 이유는 반드시 명확하지 않으나, 상기와 같이 하여 양변이 한정된 발제 (1) 와 유기 규소 화합물 (2) 이 우수한 발수 효과를 획득함과 함께, 동시에 함유되는 불소 함유 수지 (3) 가 장기간의 사용에도 견딜 수 있는 지속성을 부여하는 것이라고 생각된다.

본 발명의 수성 분산 조성물을 적용할 수 있는 다공성 토목건축재료로서는, 예컨대 건축 콘크리트, 경량 콘크리트, 프리캐스트 콘크리트, 경량 기포 콘크리트 (ALC), 석면 슬레이트, 모르타르, 규산 합성판, 펄프 시멘트판, 목조 시멘트판, 석고 보드, 하드 보드, 회반죽, 연와, 블록, 타일, 석고 플라스틱, 몰로마이트 플라스틱, 천연석, 인공석, 유리면 등의 무기질재료계 다공성 토목건축재료; 목재, 합판, 파티클보드 등의 유기재료계 다공성 토목건축재료 등을 들 수 있다.

본 발명의 수성 분산 조성물은, 상기 적용 품종 외에, 수분을 함유하고 있어 도포함으로써 강한 내구성이 요구되는 것에 적용할 수 있다. 이와같은 품종으로는 예컨대, 텐트, 카텐, 롤 브라인드, 우산용 등의 천; 벤치, 선반, 울타리 등의 목재 등을 들 수 있다.

이들 재료에 본 발명의 수성 분산 조성물을 도포한 도장물품도 역시 본 발명의 하나이다.

본 발명의 도장물품을 제조하기 위하여 본 발명의 수성 분산 조성물을 도포하는 방법으로는 특히 한정되지 않고, 예컨대, 에어 스프레이 또는 에어리스(airless) 스프레이 등에 의한 스프레이 도포, 브러쉬 도포, 롤러 코터 등에 의한 도장, 합침법 등을 적당히 채용할 수 있다. 상기 도장물품에 있어서의 본 발명의 수성 분산 조성물의 도막의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 예컨대, 1~20 g/m<sup>2</sup> 정도가 바람직하다.

### 실시예

이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하겠으나, 본 발명은 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

#### 발제 (1)

유니다인 T6-410 (다이킨 공업사 제조) 을 이용한다.

#### 유기 규소 화합물 (2)

n-헥실트리 에톡시 실란 20g, 폴리옥시메틸렌 스테아릴 에테르 4g 및 라우린산 나트륨 0.02g 을 혼합하여 1500 rpm 으로 고속 교반하고 여기에 물 80g 을 서서히 첨가함으로써 백색 수성 에멀션을 얻는다. 이것을 표 1 중, 유기 규소 화합물 (2) 로 표시한다.

#### 불소 함유 수지 (3)

불소 함유 수지 (3) 는, 이하와 같이 제조한다.

내용량 1L 인 교반기부착 내압반응용기에, 탈이온수 500 mL, 퍼플루오로옥탄산암모늄염 0.5g, 및 CH<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-OCF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>OCF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COOH 로 표시되는 구조의 반응성 유화제 5.0 g 을 넣고, 질소가스의 압입, 탈기를 반복하여, 용존 공기를 제거한후, VdF/TFE/CTFE 의 74/ 14 /12 몰% 비의 혼합 단량체를, 60℃에서 용기의 내압이 8 kgf/cm<sup>2</sup> 이 될때까지 압입한다. 이어서 아세트산 에틸 1.5g 을 압입하고, 또 과황산 암모늄 0.2 g 을 넣고, 용기의 내압이 8 kgf/cm<sup>2</sup> 으로 일정해지도록 상기 혼합 단량체를 연속하여 공급하고, 45 시간 중합한 후, 용기내를 상온, 상압으로 되돌려 중합을 종료하고, 공중합체 수성 분산액을 얻는다. 원소 분석 결과, VdF/TFE/CTFE = 74/ 14/ 12 (몰 %) 의 공중합체가 얻어진 것을 알았다.

상기 공중합체 수성 분산액 70g 을 교반 날개, 냉각관, 온도계를 구비한 내용량 200 mL 의 입구가 4 개인 플라스크에 넣고, 여기에 JS2 (산요 화학사 제조)를 상기 공중합체 수성 분산액의 고형분에 대하여 0.5 중량% 가 되는 양 첨가한다. 교반하에 수조에서 가온하고, 용기내 온도가 80℃ 에 도달한 시점에서, 메타아크릴산메틸 (MMA) 10g, 메타아크릴산시클로헥실 (CHMA) 1.2g, PKA 5003 (일본 유지사 제조) 1.5 g 및 티오글리코올산 이소옥틸 에스테르 0.3 g 을 JS 2 의 0.5 중량% 수용액으로 유화한 에멀션을 1 시간에 걸쳐서 첨가한다. 직후에, 과황산 암모늄의 2 중량% 수용액 1mL 을 첨가하여 반응을 개시한다. 반응 개시후 3 시간후에, 용기내온도를 85℃ 로 올리고, 1 시간 유지한 후 냉각하여, 암모니아수로 pH를 7 로 조정한 후, 300 메쉬(mesh)의 헤파(wire gauze)으로 여과하여 청백색의 수지 수성 분산체를 얻는다. 이것을 불소 함유 수지 (3) 로 하여, 실시예에서 이용한다.

#### 아크릴 에멀션 수지

입구가 4 개인 플라스크에 라우릴 술폰산 나트륨 3 중량부, 미온 교반수 160 중량부를 넣고, 질소 기류중에서 60℃ 까지 승온하고, 이어서 과황산 암모늄 0.5 중량부, 마황산수소나트륨 0.2 중량부를 첨가하고, 메타아크릴산 메틸/메타아크릴산 에틸/메타아크릴산 n-부틸=63 /30 /7 ( 몰 %) 의 혼합물 100 중량부를 3 시간에 걸쳐서 첨가한다. 적가 반응시의 온도는 60~70℃ 로 제어한다.

적가 종료후도 2 시간 동안, 같은 온도 범위내에서 교반을 계속하여 반응을 계속한 후 냉각시킨다. 그 후, 15% 암모늄수로 pH 를 8~9 로 조정하고, 고형분 30% 의 안정적인 에멀션을 얻는다. 이것을 「아크릴 에멀션 수지」 로서 이용한다.



## 항미생물제

노프로사이드 N-54-D (산노프로사 제조) 와 마린사이드 (Marinecide) SN-7017 (산노프로사 제조) 을, 10:3 의 중량비로 혼합한 것을 이용한다.

## 실시에, 비교예

기재로서 슬레이트판을 채용하여, 해당 슬레이트판의 표면에, 각 피검물을 고형분으로 5g/m<sup>2</sup> 도포한 후, 이하와 같이 하여 외관 및 대수 접촉각(angle of contact with water)을 구한다. 그 후, SWOM (sunshine weather-o-meter) 1000 시간 시험, 및 SWOM 2000 시간시험을 행한후, 마찬가지로 외관 및 대수 접촉각을 구한다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

## 외관

기재인 슬레이트판의 표면에 대하여, Nippon Denshoku Kogyo 제조의 측정기를 이용하여 색도를 측정한다. 각 피검물을 도포한 후, 건조시켜, 마찬가지로 색도를 측정한다. 그리고, 그 색차 ( $\Delta E$ ) 를 구하여 이하와같이 평가한다.

- o : 색차가 1 미만이다.
- △ : 색차가 1~2 이다.
- x : 색차가 2 를 초과한다.

## 대수 접촉각

상기와 마찬가지로, 각 피검물의 도포전 및 도포 건조후의 대수 접촉각을 구한다. 측정은, 액적법에 의하여 행한다. Kyowa Kaiimen Kagaku 제조 CA-DT 형 측정기를 이용한다. 표 1 의 수치는 도(°) 를 나타낸다.

## 수류 시험(water running test)

20 cm 의 높이에서 1000 ml/분의 증류수를 피검시험 도판에 직각으로 1 분간 낙하시킨다. 그후, 피시험 도판을 45° 로 경사시켜, 1 분간 방치한 후, 도면의 외관을 육안으로 관찰한다. 이하의 기준에 의하여 평가한다.

- o : 물이 대궐대궐 굴러떨어진다.
- △ : 물방울이 되지만, 조금 부착된 상태가 된다.



있으며;  $R^n$  은, 탄소수 1~5 인 포화 알킬기를 나타내며;  $m$  이 2 이상인 경우에는 동일하거나 상이할 수 있으며;  $n_n$  은 1~20 인 정수를 나타냄) 으로 표시되는 유기 규소 화합물 (2), 및 불소 함유 수지 (3) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 수성 분산 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 불소 함유 수지 (3) 는, 수성 분산체로 이루어지는 것인 수성 분산 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 불소 함유 수지 (3) 는, 불소 함유 수지로 이루어지는 것이거나, 또는 불소 함유 수지와 다른 수지의 혼합물로 이루어지는 것인 수성 분산 조성물.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 다른 수지는, 마크릴수지인 수성 분산 조성물.

#### 청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 불소 함유 수지는, 플루오로올레핀과 비닐 단량체와의 공중합체인 수성 분산 조성물.

#### 청구항 6

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 불소 함유 수지는, 플루오로올레핀의 공중합체인 수성 분산 조성물.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 플루오로올레핀의 공중합체가 비닐리덴 플루오라이드와 비닐리덴 플루오라이드 이외의 플루오로올레핀과의 공중합체인 수성 분산 조성물.

#### 청구항 8

제 1, 2, 3, 4, 5, 6 항 또는 제 7 항중 어느 한 항에 있어서, 발제 (1), 유기 규소 화합물 (2) 및 불소 함유 수지 (3) 의 각 고형분 중량비는, [(발제 (1))+(유기 규소 화합물 (2))]/(불소 함유 수지 (3)) 가 1 이상이며, (발제 (1))/(유기 규소 화합물 (2)) 이, 0.005 이상이며 200 이하인 수성 분산 조성물.

#### 청구항 9

청구범위 제 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 항 또는 제 8 항에 기재된 수성 분산 조성물을 도포하여 수득되는 것을 특징으로 하는 도장물품.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 도장물품을 구성하는 피도포 부재는, 표면이 다공질인 다공성 토목건축재료인 도장물품.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 다공성 토목건축재료는 콘크리트인 도장물품.